Química Inorgânica I

Eliana Midori Sussuchi

São Cristóvão/SE
2009

Sumário

Aula 1

MECÂNICA QUÂNTICA E ESTRUTURA ELETRÔNICA

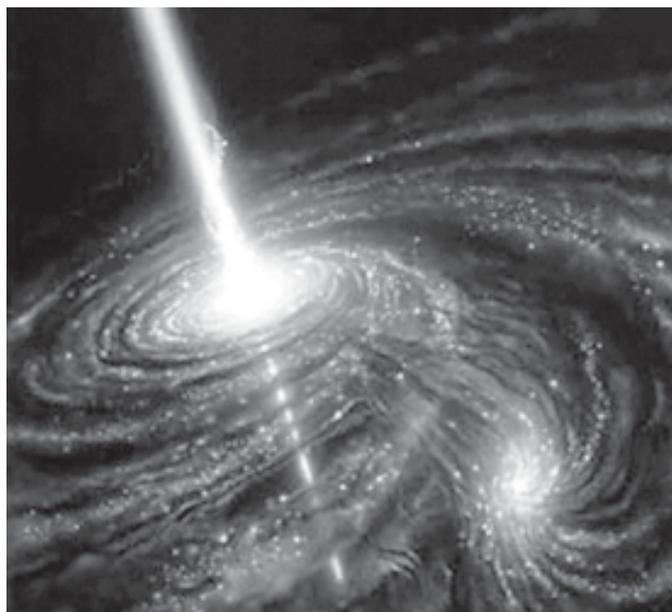
METAS

Apresentar a origem da mecânica quântica e suas conseqüências;
contextualizar os fundamentos da mecânica quântica nas quais as propriedades de partículas e ondas são consideradas simultaneamente; e
aplicar os conceitos de mecânica quântica aos orbitais atômicos.

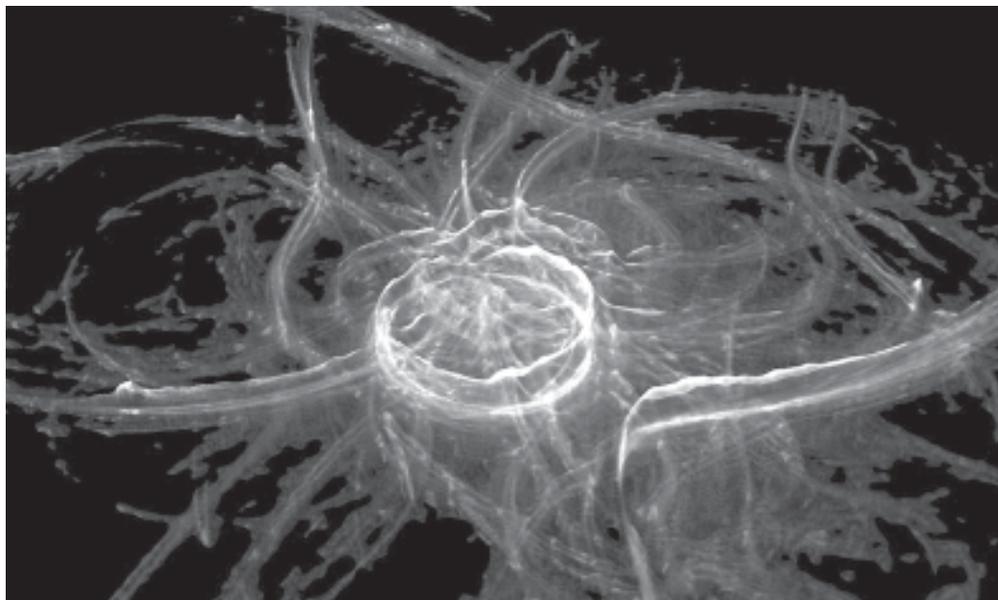
OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá reconhecer:
a) a hipótese quântica de Max Planck e sua aplicação nos estudos dos espectros atômicos;
b) os postulados de Bohr;
definir os conceitos de números quânticos e estabelecer suas relações; e
representar a distribuição dos elétrons nos orbitais.

PRÉ-REQUISITOS

Conceito de matéria reconhecendo sua classificação e propriedades.
Os experimentos mais importantes que levaram a descoberta do elétron e ao modelo nuclear atômico.

Buracos negro (Fonte: http://fma.if.usp.br).

INTRODUÇÃO

A força da ciência é proveniente das conclusões tiradas a partir da argumentação lógica dos fatos, obtidas a partir de experimentos bem elaborados. A ciência foi capaz de produzir uma descrição tão detalhada e refinada da estrutura microscópica dos átomos, é preciso usar a imaginação e mergulhar nos átomos para descobrir sua estrutura interna. Para entendê-la e poder relacioná-la às propriedades químicas dos elementos, é preciso compreender a estrutura eletrônica de um átomo, isto é, como os elétrons se arranjam em torno do seu núcleo. Para isso, temos que examinar vários experimentos e verificar como eles contribuíram para o desenvolvimento da teria atômica. É interessante compararmos a evolução da lógica sobre a teoria da estrutura atômica com a seqüência em que os experimentos mais significativos foram realizados. Esta evolução ocorreu essencialmente em três etapas: a descoberta da natureza da matéria e da natureza do elétron (1900), a constatação de que o átomo consiste de um pequeno núcleo rodeado de elétrons e o desenvolvimento das equações mecânico-quânticas (Mecânica Quântica) que explicam o comportamento dos elétrons nos átomos (1925). A mecânica quântica foi desenvolvida em várias décadas por muitos cientistas, várias descobertas ajudaram a formulação dos conceitos de mecânica quântica.

Mecânica quântica (Fonte: http://www.desdanova.com).

É preciso imaginação pra pensar como um químico, para poder entender e relacionar as propriedades químicas dos elementos é preciso compreender a *estrutura eletrônica* de um átomo, isto é, como os elétrons se arranjam em torno do seu núcleo. Assim quando Rutherford propôs, no começo do século XX, um modelo nuclear para o átomo, ele esperava poder usar a *mecânica clássica*, isto é, as leis de movimento propostas por Newton, no século XVII, para descrever a estrutura dos elétrons. Afinal, a mecânica clássica tinha obtido enorme sucesso na descrição do movimento de objetos visíveis, como bolas e planetas, por exemplo. Entretanto, logo ficou claro que a mecânica clássica falhava quando aplicada aos elétrons dos átomos. Novas leis, que passaram a ser conhecidas como *mecânica quântica* tiveram de ser desenvolvidas.

Para investigar a estrutura interna de objetos do tamanho dos átomos é preciso observá-los indiretamente, por meio das propriedades da radiação eletromagnética que eles emitem e depois construir um modelo da estrutura do átomo que explique essas propriedades.

CARACTERÍSTICAS DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Um feixe de radiação eletromagnética é o produto de campos elétricos e magnéticos oscilantes (isto é, que variam com o tempo) que atravessam o vácuo a $3{,}00.\ 10^{8}\ m.s^{-1}$. Essa velocidade tem o símbolo *c* e é chamada de velocidade da luz. A luz visível é uma forma de radiação eletromagnética, como também são as ondas de rádio, as microondas e os raios X.

Uma fotografia instantânea de uma onda eletromagnética que viaja pelo espaço seria semelhante à Figura 1. A onda se caracteriza pela amplitude e pelo comprimento de onda. A amplitude é a altura da onda em relação à linha central. O comprimento de onda (l), é a distância entre dois máximos sucessivos. A Freqüência (n) é o número de vezes que um comprimento de onda completo passa por um ponto de referência numa unidade de tempo (s). A unidade de freqüência é o inverso de segundo (s^{-1}) e é chamada de Hertz (Hz). A relação inversa entre a freqüência e o comprimento de onda de uma radiação eletromagnética pode ser expressa pela seguinte equação:

$$c = \lambda\nu$$

onde n é a freqüência, l é o comprimento de onda e *c* é a velocidade da luz.

Comprimentos de onda diferentes correspondem a regiões diferentes do espectro eletromagnético (Figura 2). Nossos olhos detectam a radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 700 nm (luz vermelha) e 400 nm (luz violeta). Nesse intervalo, a radiação é chamada de luz

visível e a freqüência da luz determina sua cor. A Chamada luz branca, que inclui a luz do sol, é a mistura de todos os comprimentos de onda da luz visível.

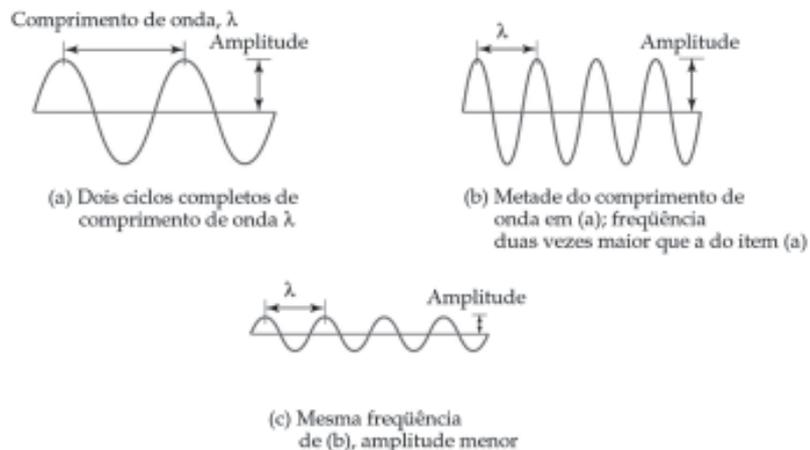



Figura 1: A energia radiante tem características de onda e constitui-se de ondas eletromagnéticas. Note que quanto mais curto o comprimento de onda, mais alta é a freqüência.

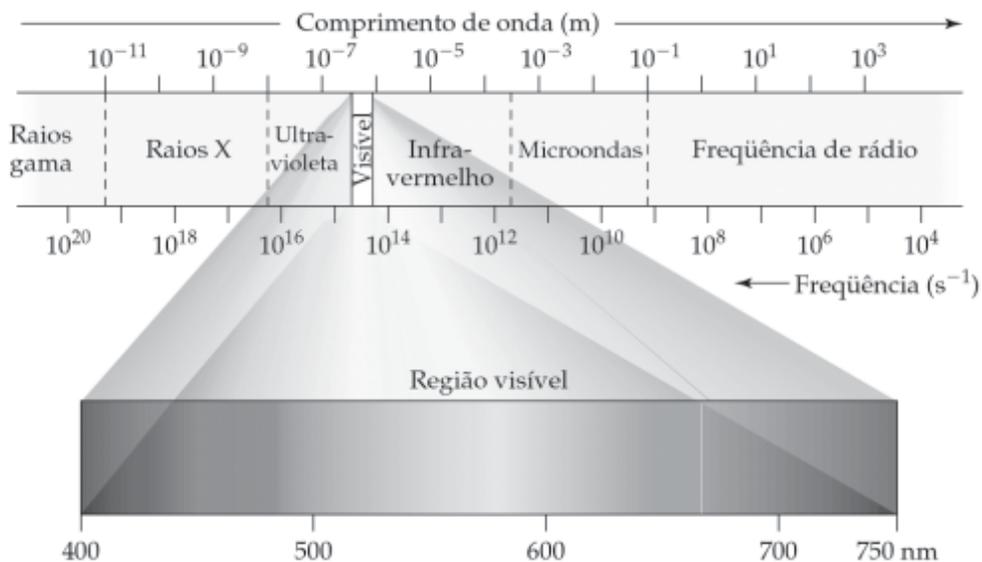



Figura 2: Comprimentos de onda de radiação eletromagnética característicos de várias regiões do espectro eletromagnético. Note que a cor pode ser expressa quantitativamente pelo comprimento de onda (Fonte: Bibliografia 7).

PRINCÍPIOS DE MECÂNCIA QUÂNTICA

ENERGIA QUANTIZADA E FÓTONS

Apesar do modelo ondulatório da luz explicar muitos aspectos de seu comportamento, existem vários fenômenos que ele não pode explicar. Três desses são especialmente pertinentes para o entendimento de como a radiação eletromagnética e os átomos interagem. Esses três fenômenos são: (1) a emissão de luz por objetos quentes (chamada *radiação do corpo negro* porque os objetos estudados parecem pretos antes do aquecimento); (2) a emissão de elétrons a partir de uma superfície metálica onde a luz incide (efeito fotoelétrico) e (3) a emissão de luz a partir de átomos de gás excitados eletronicamente (*espectros de emissão*).

OBJETOS QUENTES E QUANTIZAÇÃO DA ENERGIA

Quando sólidos são aquecidos, eles emitem radiação, a distribuição do comprimento de onda de uma radiação depende da temperatura, um objeto "vermelho quente" que é mais frio do que um objeto "quente branco". No final do século XIX alguns físicos estudavam esse fenômeno, tentando entender a relação entre a temperatura e a intensidade e os comprimentos de onda da radiação emitida. As leis predominantes da *física clássica* não podiam explicar essas observações.

Em 1900, um físico alemão Max Planck (Figura 3) resolveu o problema fazendo uma suposição audaciosa: ele propôs que a energia podia ser liberada (ou absorvida) por átomos apenas em 'pedaços' distintos de tamanhos mínimos. Desenvolveu a fórmula teórica que descrevia a intensidade da luz de várias freqüências emitida por um corpo sólido em diferentes temperaturas. Planck deu o nome de *quantum* (significando "quantidade fixa") para a menor quantidade de energia que podia ser emitida ou absorvida como radiação eletromagnética; observou que os átomos oscilantes de um sólido só poderiam ter certas energias dadas por:

$E = nhn$ (Hipótese quântica de Planck)

onde h é uma constante chamada de constante de Planck, cujo valor é $6,63 \times 10^{-34}$ J.s. O valor de n pode ser 1, 2, 3, ... (qualquer número inteiro). Assim, a energia é emitida ou absorvida pela matéria em múltiplos inteiros de hn, 2hn, 3hn e assim por diante. Além disso, dizemos que as energias permitidas são quantizadas, isto é, seus valores são restritos a determinadas quantidades. A proposta revolucionária de Planck sobre a energia ser quantizada foi comprovada e ele ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1918 por seu trabalho sobre teoria quântica.

Se a teoria quântica de Planck está correta, porque seus efeitos não são tão óbvios no nosso dia-a-dia? Por que as variações de energia parecem ser contínuas em vez de quantizadas? Observe que a constante de Planck é um número extremamente pequeno. Portanto um quantum de energia, hn, será uma quantidade extremamente pequena. As regras de Planck com respeito à obtenção ou perda de energia são sempre as mesmas se estivermos preocupados com objetos na escala do tamanho de nossas experiências cotidianas ou com objetos microscópicos. Para objetos macroscópicos como os seres humanos, a obtenção ou a perda de energia de um único quantum de energia passa completamente despercebido. Entretanto, quando lidamos com matéria em nível atômico, o impacto das energias quantizadas é muito mais significativo.

Figura 3: Um dos grandes nomes da Mecânica Quântica – Max Planck (Fonte: http://www.exitfish.com).

EFEITO FOTOELÉTRICO E FÓTONS

Em 1905, Albert Einstein usou a teoria quântica de Planck para explicar o *efeito fotoelétrico*, ilustrado na Figura 4. Os experimentos tinham mostrado que a luz incidindo em uma superfície metálica limpa leva-a emitir elétrons. Para cada metal existe uma freqüência mínima de luz abaixo da qual nenhum elétron é emitido. Por exemplo, a luz com freqüência de $4{,}60.\ 10^{14}\ s^{-1}$ ou maior faz com que o césio metálico emita elétrons, mas a luz de freqüência mais baixa não tem efeito.

Para explicar o efeito fotoelétrico, Einstein supôs que a energia radiante atingindo a superfície metálica é um fluxo de pacotes minúsculos de energia. Cada pacote de energia, chamado de fóton, comporta-se como

uma partícula minúscula. Ampliando a teoria quântica de Planck, Einstein deduziu que cada fóton deveria ter uma energia proporcional à freqüência da luz. Portanto, a própria energia radiante é quantizada.

Energia do fóton = E = hn

Então, o efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons pela superfície de um metal iluminado por luz. Por exemplo, a luz violeta provoca a emissão de elétrons da superfície do potássio metálico, mas a luz vermelha, que possui uma freqüência menor, não provoca. Para ocorrer o efeito fotoelétrico, os fótons que atingem a superfície do metal têm que ter energia suficiente para arrancar o elétron. Se a energia não for suficiente, não importa o número de fótons que atinge a superfície, nenhum elétron é arrancado. Quando o fóton atinge a superfície, sua energia é incorporada ao elétron e o fóton desaparece.

Apesar de a teoria da luz de Einstein explicar o efeito fotoelétrico e muitas outras observações, ela apresentou uma situação embaraçosa. A luz é uma onda ou ela compõe-se de partículas? O fato é que ela possui propriedades de ambos. Comporta-se macroscopicamente como uma onda, mas consiste em um conjunto de fótons. Quando examinamos o fenômeno em nível atômico, observamos suas propriedades de partículas. É como se passássemos da descrição de uma praia inteira para começar a examinar os grãos de areia dos qual a praia é constituída.

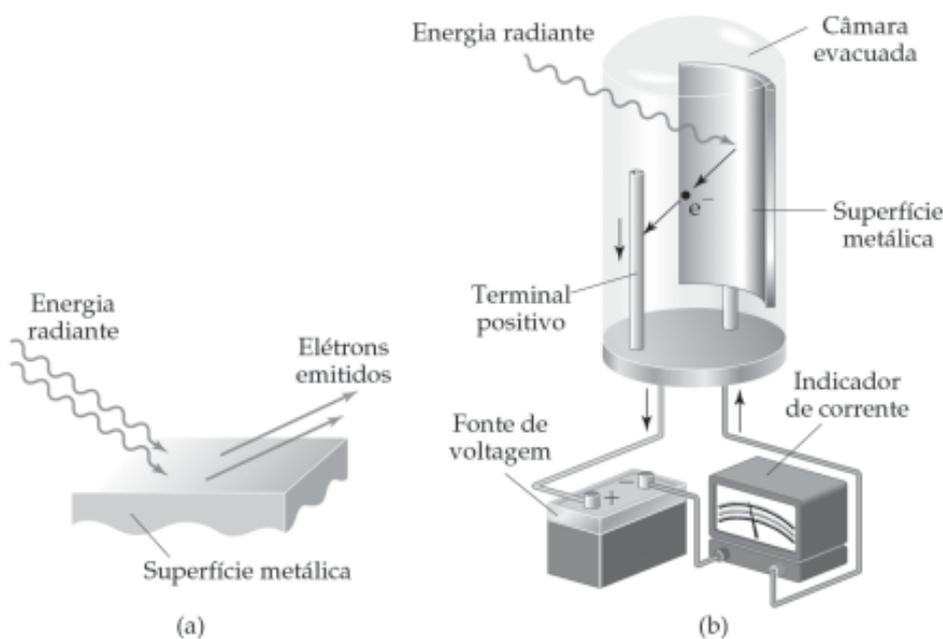



Figura 4: Efeito fotoelétrico. Quando fótons de energia suficientemente alta colidem com uma superfície metálica, elétrons são emitidos do metal, como em (a). O efeito fotoelétrico é a base da fotocélula mostrada em (b). Os elétrons emitidos são puxados para o terminal positivo. Como resultado, a corrente flui no circuito. As fotocélulas são usadas em medidores de luz para fotografia, bem como em dispositivos eletrônicos (Fonte: Bibliografia 7)

ESPECTROS DE LINHAS E O MODELO DE BOHR

Os trabalhos de Planck e Einstein abriram caminho para a compreensão de como os elétrons são distribuídos nos átomos. Em 1913, Niels Bohr propôs uma explicação teórica dos espectros de linhas, outro fenômeno que intrigava os cientistas no século XIX.

ESPECTRO DE LINHAS

A radiação composta por um único comprimento de onda é chamada *monocromática*. Entretanto, a maioria das radiações comuns, incluindo lâmpadas incandescentes e estrelas, produz radiação contendo muitos comprimentos de ondas diferentes. Quando a radiação de fontes como essa é separada em seus diferentes comprimentos de onda componentes, um espectro é produzido (Figura 5). Um espectro contínuo que contém luz de todos os comprimentos de ondas, como o arco-íris, mas nem todas as fontes de radiação produzem um espectro contínuo.

Quando diferentes gases são colocados sob pressão em um tubo e uma alta voltagem é aplicada, os gases emitem diferentes cores de luz. A luz emitida pelo gás neônio é a familiar incandescência vermelho-alaranjada de muitos letreiros luminosos. Quando a luz vinda de tais fontes passa através de um prisma, apenas linhas de poucos comprimentos de onda estão presentes nos espectros resultantes, como mostrado na Figura 6. As linhas coloridas são separadas por regiões pretas, que correspondem a comprimentos de onda ausentes na luz. Um espectro contendo apenas radiações de comprimentos de onda específicos é chamado de espectro de linhas.

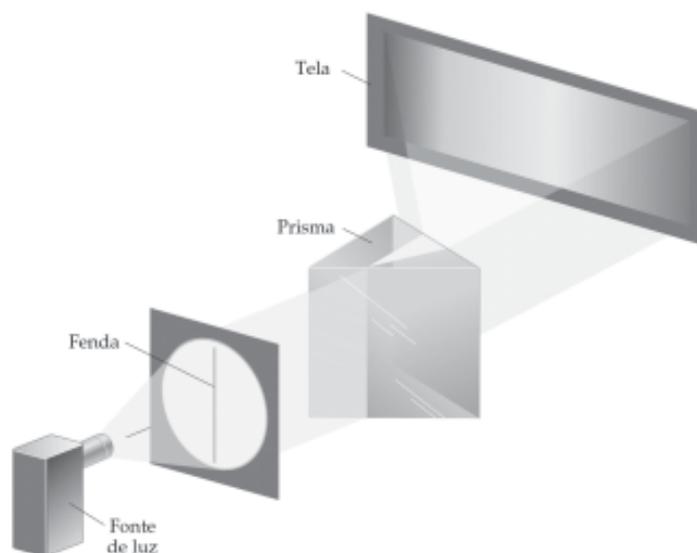



Figura 5: Um espectro visível contínuo é produzido quando um feixe estreito de luz branca atravessa um prisma. A luz branca poderia ser a luz do sol ou a luz de uma lâmpada incandescente (Fonte: Bibliografia 7).

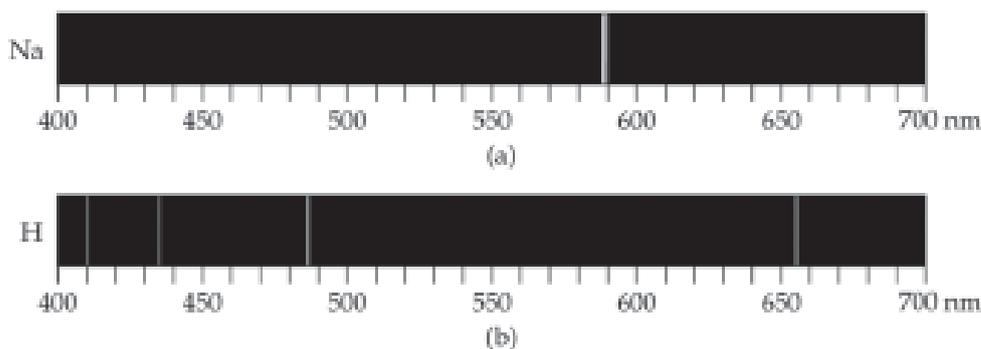



Figura 6: O espectro de linhas de (a) Na, (b) H (Fonte: Bibliografia 7).

Quando os cientistas detectaram pela primeira vez o espectro de linhas do hidrogênio na metade do séc. XIX, ficaram fascinados pela sua simplicidade. Em 1885, um professor chamado Johann Balmer observou que os comprimentos de onda das quatro linhas na região do visível, mostrado na Figura 6 encaixam de maneira intrigante em uma fórmula simples. Rapidamente a equação de Balmer foi estendida para uma equação mais geral, chamada de *equação de Rydberg*, que permitiu calcular os comprimentos de onda de todas as linhas espectrais do hidrogênio:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Onde, λ é o comprimento de onda de uma linha espectral, R_H é a constante de Rydberg (1,096776 x 10^7 m^{-1}) e n_1 e n_2 são números inteiros e positivos, sendo n_2 maior que n_1.

Como a extraordinária simplicidade dessa equação poderia ser explicada?

OS POSTULADOS DE BOHR

Depois que Rutherford descobriu a natureza nuclear do átomo, os cientistas pensavam no átomo como um ´sistema solar microscópico´ no qual os elétrons descreviam uma órbita ao redor do núcleo. Para explicar o espectro de linhas do hidrogênio, Bohr começou supondo que os elétrons moviam-se em órbitas circulares ao redor do núcleo. Entretanto, de acordo com a física clássica, uma partícula carregada (como um elétron) que se move em uma trajetória circular perderia energia continuamente pela emissão de radiação eletromagnética. À medida que o elétron perde energia, ele deve mover-se em forma de espiral em direção ao núcleo. Bohr abordou esse problema quase da mesma forma que Planck tinha

abordado o problema da natureza da radiação emitida por objetos quentes. Assumindo que as leis predominantes da física eram inadequadas para descrever todos os aspectos dos átomos. Além disso, ele adotou a idéia de Planck de que as energias eram quantizadas.
Bohr baseou seu modelo em três postulados:
1. Somente órbitas de certos raios, correspondendo a certas energias definidas, são permitidas para os elétrons em um átomo.
2. Um elétron em certa órbita permitida tem certa energia específica e está em um estado de energia "permitido". Um elétron em estado de energia permitido não irradiará energia e, portanto, não se moverá em forma de espiral em direção ao núcleo.
3. A energia só é emitida ou absorvia por um elétron quando ele muda de um estado de energia permitido para outro. Essa energia é emitida ou absorvida como fóton, E = hn.

OS ESTADOS DE ENERGIA DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Em um átomo, um elétron só pode ter certos valores de energia, que são chamados de níveis de energia. Bohr calculou as energias correspondentes a cada órbita permitida. Essas energias encaixavam-se na seguinte fórmula:

$$E = \frac{R_H}{n^2}, \qquad n = 1, 2, 3.....\infty \text{ (para o átomo de hidrogênio)}$$

onde R_H é uma constante (expressa em unidades de energia) valendo $-2{,}179 \times 10^{-18}$ J. Os valores possíveis de energia dos elétrons são obtidos na fórmula com diferentes valores de n (inteiros).

O número inteiro *n*, que pode assumir valores de 1 a infinito, é chamado número quântico. O estado de energia mais baixa (*n*= 1) é chamado estado fundamental do átomo. Quando o elétron está em uma órbita de energia mais alta (menos negativa), diz-se que o átomo está em estado excitado. A Figura 7 mostra a energia do elétron em um átomo de hidrogênio para vários valores de *n*.

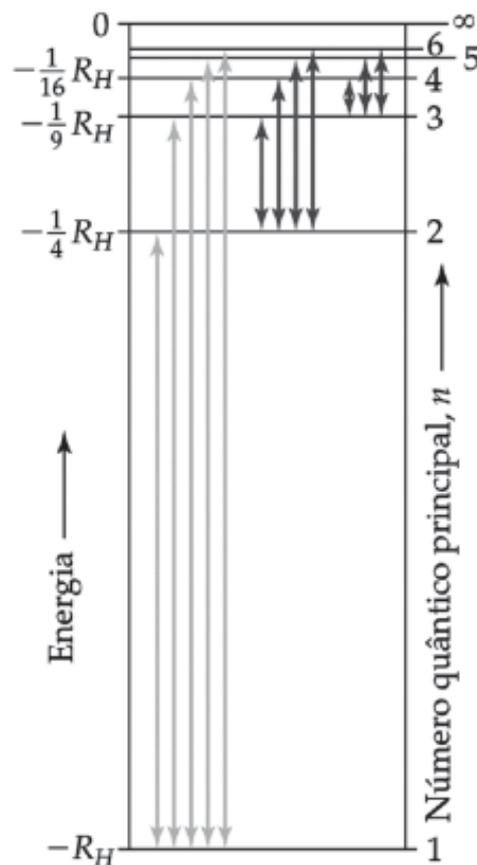



Figura 7: Níveis de energia no átomo de hidrogênio a partir do modelo de Bohr. As setas referem-se às transições do elétron de um estado de energia permitido para outro. Os estados mostrados são aqueles para os quais *n*= 1 a *n*= 6, e o estado para *n*= ¥, para o qual a energia, E= 0 (Fonte: Bibliografia 7).

As transições entre os níveis de energia de um elétron, num átomo, só pode alterar a sua energia passando de um nível de energia ao outro. Esta passagem é chamada de *transição*.

No seu terceiro postulado, Bohr supôs que o elétron poderia ´pular´ de um estado de energia permitido para outro, absorvendo ou emitindo fótons cuja energia radiante corresponda exatamente à diferença entre os dois estados. Um elétron deve absorver energia para que ele mude para um estado de mais alta energia (um estado com um valor mais alto de *n*). De maneira contrária, a energia radiante é emitida quando o elétron pula para um estado de energia mais baixa (um estado com menor valor de *n*). Assim, se o elétron pula de um estado inicial, com energia E_i para um estado final, com energia E_f, a variação de energia é dada pela seguinte relação:

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{fóton} = h\nu$$

Portanto, o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio afirma que apenas freqüências específicas de luz que satisfazem a equação acima, podem ser absorvidas ou emitidas pelo átomo.

O modelo de Bohr oferece uma explicação para o espectro de linhas do átomo de hidrogênio, ele não pode explicar o espectro de outros átomos, a não ser de uma maneira muito incipiente. Esse modelo é apenas um importante passo em direção ao desenvolvimento de um modelo mais abrangente, principalmente para átomos multieletrônicos.

Exemplo: Qual a diferença entre dois níveis de energia do átomo de sódio, sabendo-se que a luz emitida tem o comprimento de onda de 589 nm?

$h\nu = E_f - E_i$

$c = \lambda\nu$

Dados: $\lambda = 589$ nm $= 5{,}89 \times 10^{-7}$ m

$c = 3{,}00 \times 10^{8}$ m s^{-1}

$h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s

$h\nu = hc/\lambda = \Delta E = E_f – E_i$

$\Delta E = (6{,}626 \times 10^{-34}$ J s $\times 3{,}00 \times 10^{8}$ m s$^{-1}) / 5{,}89 \times 10^{-7}$ m

$\Delta E = 3{,}38 \times 10^{-19}$ J

COMPORTAMENTO ONDA E PARTÍCULA

Nossa próxima tarefa é combinar as propriedades ondulatórias dos elétrons com o modelo nuclear dos átomos e explicar o estranho diagrama de níveis de energia observado experimentalmente no átomo de hidrogênio. Agiremos em duas etapas. Em primeiro lugar, iremos desenvolver um modelo quântico-mecânico do átomo de hidrogênio. Em seguida, usaremos o modelo para explicar as estruturas dos átomos que tem mais de um elétron (átomos multieletrônicos), para ver como algumas idéias simples explicam não apenas os espectros atômicos, mas também os números quânticos e a distribuição eletrônica dos átomos.

Veremos que as maneiras como os elétrons estão distribuídos nos átomos é descrita pela mecânica quântica em termos de **orbitais atômicos**. O conhecimento das energias dos orbitais bem como algumas características fundamentais dos elétrons permite-nos determinar os modos pelos quais os elétrons estão distribuídos entre vários orbitais em um átomo.

COMPORTAMENTO ONDULATÓRIO DA MATÉRIA

Nos anos posteriores ao desenvolvimento do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, a natureza dual onda-partícula da energia radiante tornou-se um conceito familiar. Dependendo das circunstâncias experimentais, a radiação parece ter um caráter ondulatório ou de partícula (fóton). Louis De Broglie, quando trabalhava em sua tese de doutoramento em física em Sorbonne, em Paris, corajosamente ampliou essa idéia. Se a energia radiante pudesse se comportar, sob condições apropriadas, como um feixe de partículas, a matéria, sob condições apropriadas, poderia possivelmente mostrar propriedades de uma onda?

RELAÇÃO DE DE BROGLIE

Em 1923 Louis de Broglie sugeriu que, se a luz (considerada uma onda) tem propriedades corpusculares, então, talvez as partículas da matéria, em circunstâncias apropriadas, também pudessem exibir aspectos ondulatórios. Sugeriu que o elétron, em seu movimento ao redor do núcleo, tinha associado a ele um comprimento de onda particular. Postulou então que uma partícula de massa *m* e velocidade *v* estaria associada a um comprimento de onda l dado, em analogia com as partículas de luz, por:

$$\lambda = h / mv$$

Essa equação é denominada equação de De Broglie. A grandeza *mv* para qualquer objeto é chamado de momento. De Broglie usou o termo ondas de matéria para descrever as características ondulatórias das partículas materiais.

Se a matéria tem propriedades ondulatórias, porque não são comumente observadas?

O cálculo com a relação de De Broglie mostra que uma bola comum (m = 0,145 kg) movendo-se a 96 km/h (27 m/s) tem um comprimento de onda da ordem de 10^{-34} m, valor muito pequeno para ser detectado. Já para os elétrons, obtém-se um valor de picometros (10^{-12} m) que, em circunstâncias especiais, pode ser medido.

Em 1927, C. Davisson e L. H. Germer nos EUA e G. P. Thomson (filho de J. J. Thomson) na Inglaterra mostraram que um feixe de elétrons, tal e qual um feixe de raios-X, pode ser difratado por um cristal, demonstrando assim experimentalmente as propriedades ondulatórias do elétron. demostrando a por um cristal. matprimento de onda particular. ma onda: quantomec

O PRINCÍPIO DA INCERTEZA

A descoberta das propriedades ondulatórias da matéria levantou algumas questões novas e interessantes sobre a física clássica.

No quotidiano, a trajetória de uma bola, a cada instante, é dada pela sua posição e velocidade (ou momento, massa x velocidade). Pensamos assim, numa trajetória contínua para corpos em movimento. Na teoria de Bohr, o elétron, assim se imagina, órbita em torno do núcleo, da maneira parecida com o movimento da Terra em torno do Sol. A mecânica quântica altera em muito esta visão.

Em 1927, Werner Heisenberg mostrou que era impossível conhecer, simultaneamente, com absoluta exatidão, a posição e o momento de uma partícula como o elétron. *O* princípio da incerteza de Heisenberg é uma relação que afirma que o produto da incerteza na posição pela incerteza no momento de uma partícula não pode ser menor que a constante de Planck dividida por 4p. Sendo Δx a incerteza na coordenada x da partícula e sendo Δp_x a incerteza da componente do momento na direção x, temos:

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \geq h / 4\pi$$

O princípio da incerteza afirma que quanto mais precisamente se conhece a posição (isto é, quanto menor for x), menos precisamente se conhece o momento da partícula (isto é, maior será Δp_x). Em outras palavras, se soubermos muito bem onde está a partícula, não podemos saber para onde ela irá.

EQUAÇÃO DE ONDA DE SCHRÖDINGER

Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961) propôs uma equação, conhecida com equação de onda de Schrödinger, que incorpora tanto o comportamento ondulatório como o de partícula do elétron. Este ramo da física ficou conhecido como a *mecânica quântica* ou *mecânica ondulatória*. A maior parte da mecânica quântica tem como objetivo encontrar meios de resolver esta equação de forma simples.

A equação fundamental da mecânica quântica é:

$$H \psi_i = E_i \; \psi_i$$

As energias permitidas E_1, E_2, E_3, etc. são obtidos quando o operador Hamiltoniano (*H*) é aplicado sobre as funções de onda ψ_1, ψ_2, ψ_3, etc. O resultado numérico obtido é, denominado auto-valor ou valor-próprio: somente quando *H* operar sobre uma função adequada ψ_1, a resultante será o produto da função inicial ψ_1 com seu auto-valor E_1.

Não vamos nesta disciplina resolver esta equação complexa, porém considerando uma partícula numa única dimensão, a partir da equação fundamental encontramos a forma geral da equação de Schrödinger que pode ser expressa:

$$\frac{-h^2}{8m\pi^2}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V.\psi = E.\psi$$

Os termos conhecidos dessa equação são a massa da partícula *m* e sua energia potencial (V) expressa como uma função de *x*. Se considerarmos a equação tridimensional, na qual o termo que representa a energia cinética inclui os momentos da partícula nas direções *x*, *y* e *z*. Neste caso temos de utilizar derivadas parciais, como mostrado abaixo:

$$\frac{-h^2}{8m\pi^2}\left(\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\psi}{\delta z^2}\right) + V.\psi = E.\psi$$

A mecânica quântica não nos permite descrever o elétron do átomo de hidrogênio como se movendo numa órbita. O que nos permite são enunciados estatísticos sobre a posição do elétron no átomo. Podemos calcular a probabilidade de encontrarmos o elétron na vizinhança de certo ponto do átomo. A informação sobre uma partícula num certo nível de energia (como um elétron num átomo) está expressa numa função matemática. Esta função é a função de onda e se representa pela letra grega ψ (psi). A função de onda se obtém pela resolução da equação de Schröndinger. O seu quadrado (ψ^2) dá a probabilidade de se encontrar a partícula numa certa região do espaço.

Uma maneira de representar a probabilidade de encontrar o elétron em várias regiões de um átomo é mostrada na Figura 8. Nessa figura a densidade de pontos representa a probabilidade de encontrar o elétron. As regiões com alta densidade de pontos correspondem a valores relativamente altos para ψ^2. A densidade eletrônica é outra maneira de expressar a probabilidade: as regiões onde existe alta probabilidade de encontrar o elétron são regiões de alta densidade eletrônica.

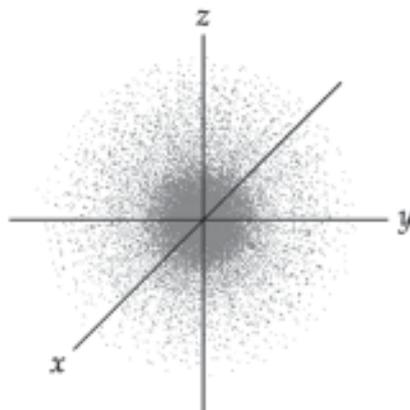



Figura 8: Distribuição da densidade eletrônica no estado fundamental do átomo de hidrogênio (Fonte: Bibliografia 7).

NÚMEROS QUÂNTICOS E ORBITAIS ATÔMICOS

Cada elétron, num átomo, é descrito por quatro números quânticos diferentes, três dos quais (n, l e m_l) especificam a função de onda do elétron (que são obtidas da resolução da equação de Schrödinger). As ***funções de onda*** de um elétron num átomo é chamado de **orbital atômico.** Um orbital atômico pode ser imaginado como a descrição qualitativa das regiões do espaço onde é elevada a probabilidade de se encontrar elétrons.

O modelo de Bohr introduziu um único número quântico, n, para descrever certa órbita. O modelo da mecânica quântica usa três números quânticos, n, l e m_l, para descrever um orbital, e um quarto número quântico (m_s). Consideremos quais informações podemos obter a partir de cada um desses e como eles estão relacionados entre si.

1. Número Quântico Principal (n): este número quântico é o que determina, em grande parte, a energia do elétron no átomo. Pode ter qualquer valor inteiro positivo: 1, 2, 3, ...Quanto menor n, mais baixa a energia. O tamanho do orbital também depende de n. Quanto maior for o valor de n, maior será o orbital. Os orbitais que têm o estado quântico com o mesmo n constituem uma camada. As camadas são identificadas pelas letras:

Letra:	K	L	M	N.......
***n*:**	1	2	3	4.......

2. Número Quântico Momento Angular Orbital (l): Este número quântico caracteriza orbitais que têm o mesmo n, mas formas diferentes; pode ter qualquer valor inteiro entre 0 e n-1. Dentro de cada camada com o número quântico n há n diferentes espécies de orbitais, cada qual com uma forma bem definida, caracterizado pelo número quântico l. Por exemplo, se um elétron tem o número quântico principal 3, os valores possíveis de l são: 0, 1 e 2. Assim, dentro da camada 3 há três espécies de orbitais. Os orbitais com o mesmo n, mas diferentes l, pertencem a diferentes subcamadas de uma dada camada. As diferentes subcamadas são identificadas por letras:

Letra:	s	p	d	f	g....
***l*:**	0	1	2	3	4.....

Para identificar uma subcamada numa certa camada escreve-se o valor do número quântico n da camada seguido pela identificação da subcamada. Assim, 2p identifica a subcamada com os números quânticos $n = 2$ e $l = 1$.

3. Número Quântico Orbital Magnético (m_l): este número quântico diferencia orbitais com o mesmo n (energia) e mesmo l (forma), mas tendo orientações diferentes no espaço. Os valores permitidos são inteiros desde $-l$ até $+l$.

Para $l = 0$ (subcamada s), o número quântico permitido m é apenas 0, isto é, só há um orbital na subcamada s. Para $l = 1$ (subcamada p), m_l = -1, 0, +1, há três orbitais. Cada orbital, numa mesma subcamada, têm a mesma energia.
4. Número Quântico Magnético de Spin (m_s): este número quântico refere-se a duas orientações possíveis para o eixo do spin de um elétron. Os valores possíveis são: +1/2 e -1/2. Estes valores indicam o sentido de rotação do elétron sobre o seu próprio eixo.

O conjunto de orbitais com o mesmo valor de n é chamado nível eletrônico. Por exemplo, todos os orbitais que têm $n = 3$ chamado terceiro nível. Além disso, o conjunto de orbitais que têm os mesmos valores de n e l é chamado subnível. A Tabela 1 resume os possíveis valores dos números quânticos l e m_l para os valores de n até $n = 4$.

Tabela 1: Relação entre os valores de n, l e m_l até $n = 4$.

n	Valores possíveis de l	Designação do subnível	Valores possíveis de m_l	Número de orbitais no subnível	Número total de orbitais no nível
1	0	1*s*	0	1	1
2	0	2*s*	0	1	
	1	2*p*	1, 0, −1	3	4
3	0	3*s*	0	1	
	1	3*p*	1, 0, −1	3	
	2	3*d*	2, 1, 0, −1, −2	5	9
4	0	4*s*	0	1	
	1	4*p*	1, 0, −1	3	
	2	4*d*	2, 1, 0, −1, −2	5	
	3	4*f*	3, 2, 1, 0, −1, −2, −3	7	16

A Figura 9 mostra as energias relativas dos orbitais do átomo de hidrogênio até $n = 3$. Cada quadrícula representa um orbital; os orbitais de mesmo subnível, como os do 2p, estão agrupados juntos. Quando o elétron está em um orbital de energia mais baixa (o orbital 1s), diz-se que o átomo de hidrogênio está no seu *estado fundamental*. Quando o elétron está em qualquer outro orbital, o átomo está em *estado excitado*. As temperaturas ordinárias praticamente todos os átomos de hidrogênio estão em seus estados fundamentais. O elétron pode ser excitado para um orbital de mais alta energia pela absorção de um fóton de energia apropriada.

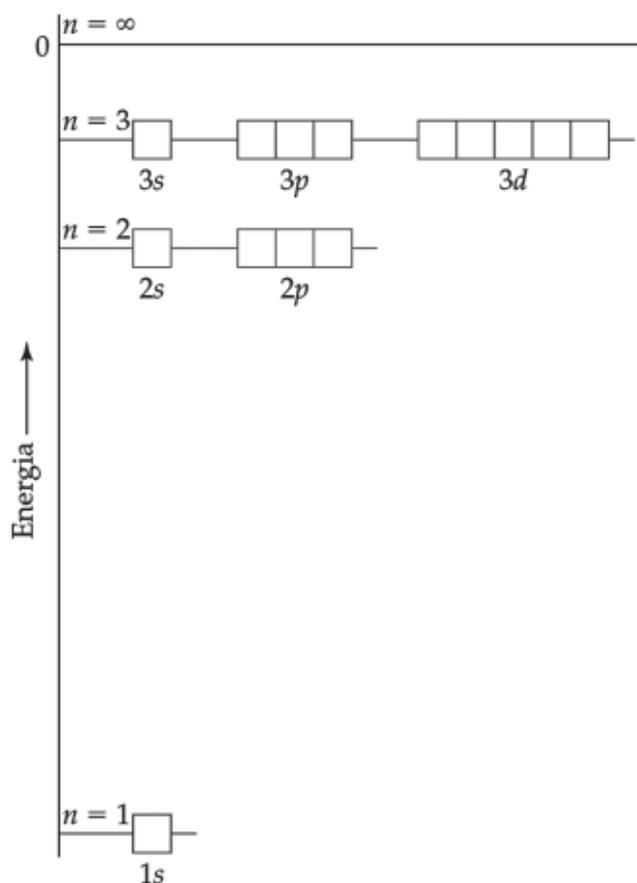



Figura 9: Níveis de energia dos orbitais para o átomo de hidrogênio. Cada quadrícula representa um orbital. Observe que todos os orbitais com o mesmo valor para o número quântico principal, n, têm a mesma energia. Isso se aplica apenas a sistemas de um elétron (Fonte: Bibliografia 7).

FORMAS DOS ORBITAIS ATÔMICOS

Na discussão sobre orbitais enfatizamos até agora suas energias. No entanto a função de onda também fornece informações sobre a localização do elétron no espaço quando ele está em estado específico de energia permitido. Vamos examinar as maneiras pelas quais podemos visualizar os orbitais.

Orbital *s*

O orbital de mais baixa energia, o 1s, é esférico, como mostrado nas Figuras 8 e 10. As figuras desse tipo, mostrando a densidade eletrônica, é um dos vários modos usados para auxílio na visualização dos orbitais. Essa figura indica que a probabilidade de encontrar o elétron diminui à medida que nos afastamos do núcleo em qualquer direção específica. Quando a função de probabilidade, y^2, para o orbital 1s é colocado em um

gráfico como função da distância a partir do núcleo, *r*, ela aproxima-se de zero rapidamente, como mostrado na Figura 11. As regiões intermediárias onde y^2 é zero são chamados nós.

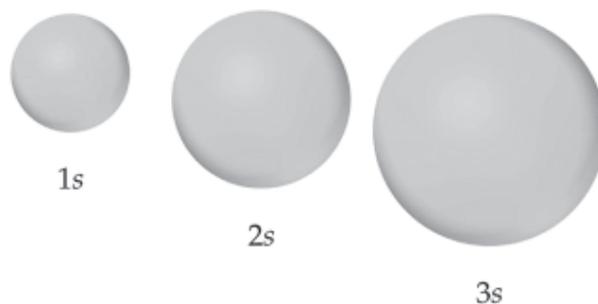



Figura 10: Representações de superfícies limite para os orbitais 1s, 2s e 3s. Os raios relativos das esferas correspondem à probabilidade de 90% de se encontrar o elétron dentro de cada esfera (Fonte: Bibliografia 7).

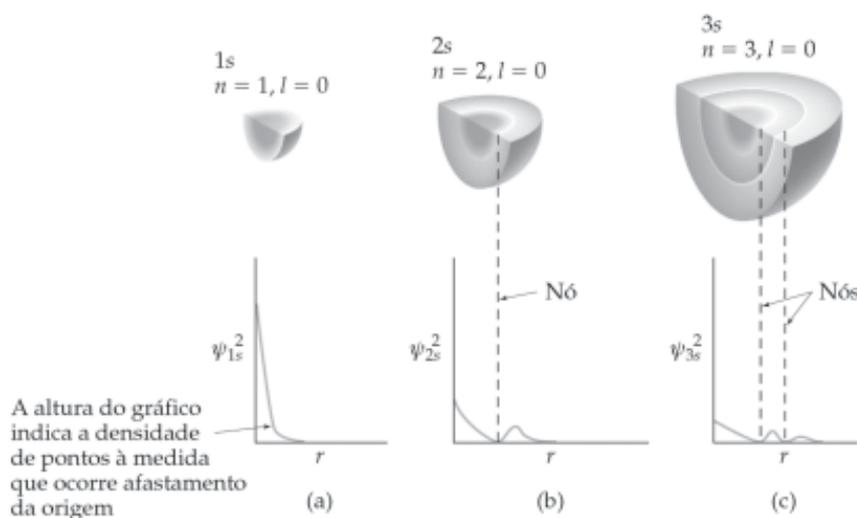



Figura 11: Distribuição de densidade eletrônica nos orbitais 1s, 2s e 3s. A parte inferior da figura mostra como a densidade eletrônica, representada por y^2, varia como função da distância r ao núcleo. Nos orbitais 2s e 3s a função de densidade eletrônica cai para zero a certas distâncias do núcleo. As superfícies ao redor do núcleo nas quais y^2 é zero são chamados *nós* (Fonte: Bibliografia 7).

ORBITAL *p*

A distribuição da densidade eletrônica para um orbital 2p é mostrado na Figura 12 (a). Como podemos ver a partir dessa figura, a densidade eletrônica não está distribuída de forma esférica como em um orbital s. Em vez disso, a densidade eletrônica está concentrada em duas regiões em ambos os lados do núcleo, separados por um nó no núcleo. Dizemos que esse orbital na forma de halteres tem dois *lóbulos*. É útil lembrar que não estamos fazendo afirmações de como o elétron está se movendo dentro do orbital; a Figura 12 (b) retrata a distribuição média da densidade eletrônica em um orbital 2p.

Geralmente representamos os orbitais p desenhando o formato e a orientação de suas funções de onda, como mostrado na Figura 12 (b). É conveniente rotulá-los como orbitais p_x, p_y e p_z. Estes três orbitais são ortogonais entre si, como o sistema ortogonal de eixos x,y e z.

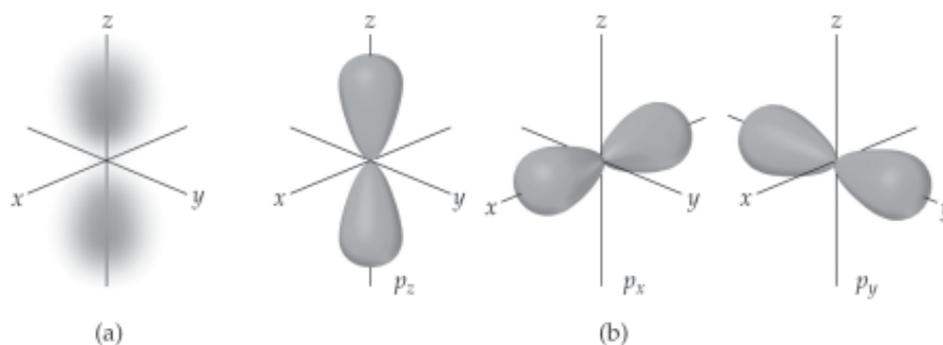



Figura 12: (a) Distribuição de densidade eletrônica de um orbital 2p. (b) Representações dos três orbitais p. Observe que o índice inferior nos símbolos dos orbitais indica o eixo ao longo do qual o orbital se encontra (Fonte: Bibliografia 7).

ORBITAIS *d* e *f*

Quando n é igual ou maior que 3, encontramos os orbitais ***d*** (para o qual *l* = 2). Existem cinco orbitais 3d, cinco orbitais 4d, etc. Os diferentes orbitais d em determinado nível têm diferentes formatos e orientações no espaço, como mostrado na Figura 13. Quatro das superfícies limites dos orbitais d têm formato de ´trevo de quatro folhas´ e cada uma se encontra principalmente em um plano. O d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}, situam-se no planos xy, xz e yz, respectivamente, como os lóbulos orientados entre os eixos. Os lóbulos do orbital d_{x2-y2} também se situam no plano xy, mas os lóbulos localizam-se ao longo dos eixos. O orbital dz2 é um pouco diferente, dois lóbulos ao longo do eixo z e uma ´rosquinha´ no plano xy.

Quando n é maior ou igual a 4, existem sete orbitais ***f*** equivalentes (para os quais *l* = 3). As formas dos orbitais f são ainda mais complicadas do que as dos orbitais d. Não apresentaremos as formas dos orbitais f.

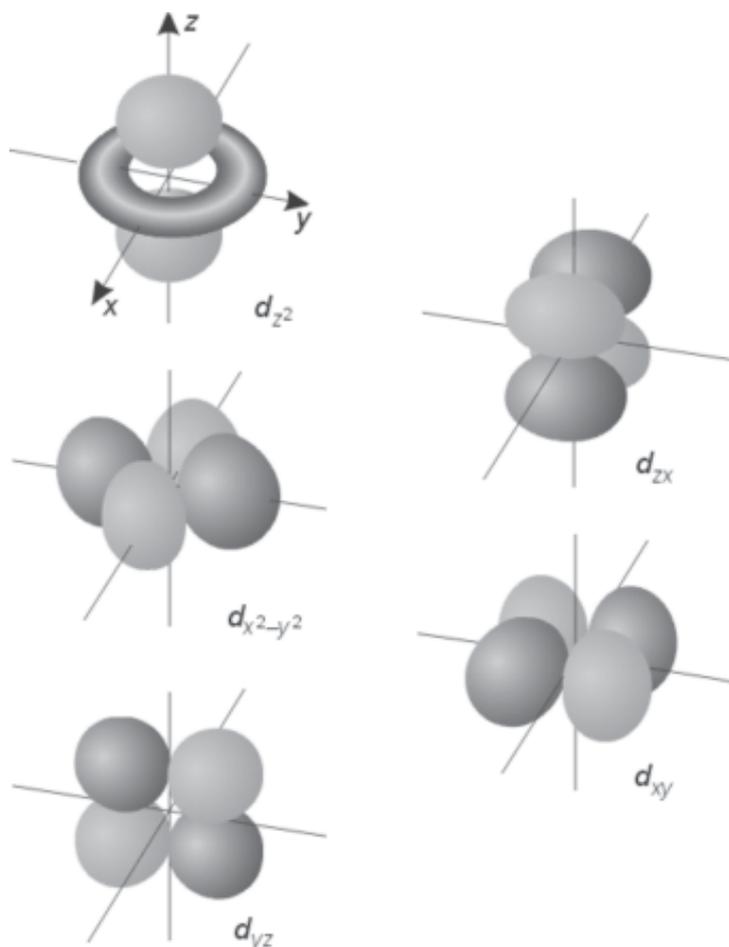
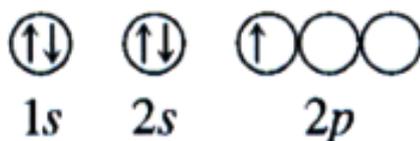



Figura 13: Representações dos cinco orbitais *d* (Fonte: Bibliografia 2).

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS

Vimos então que um elétron, num átomo, é representado por quatro números quânticos n, l, m_l e m_s. Os três primeiros caracterizam o orbital que descreve a região do espaço onde é mais provável encontrar o elétron. Dizemos que o elétron ocupa o orbital. O número quântico magnético de spin (m_s) descreve a rotação do elétron.

A configuração eletrônica de um átomo é a distribuição dos elétrons entre as subcamadas (ou subníveis) disponíveis. Por exemplo, a configuração eletrônica do átomo de lítio (número atômico 3), com dois elétrons na subcamada 1s e um elétron na 2s é: $1s^2 2s^1$.

É conveniente um diagrama para mostrar a ocupação, pelos elétrons, dos orbitais da camada. Este diagrama é um *diagrama de orbitais*. O orbital é representado por um círculo. Cada grupo de orbitais de uma subcamada é identificado pelo símbolo da subcamada. Cada elétron num orbital é simbolizado por uma pequena seta, apontada para cima quando m_s = +1/2 e para baixo, quando m_s = -1/2 (por convenção). Assim, a representação abaixo:

mostra a estrutura eletrônica de um átomo que tem dois elétrons na subcamada, ou orbital, 1s (um deles com m_s = +1/2 e outro com -1/2); dois elétrons a subcamada 2s (m_s = +1/2 e m_s = -1/2) e um elétron na subcamada 2p (m_s = + 1/2). A configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^1$.

Na aula 3 iremos aprender um pouco mais sobre as configurações eletrônicas dos elementos da tabela periódica moderna e suas propriedades atômicas.

CONCLUSÃO

A estrutura eletrônica de um átomo descreve as energias e os arranjos dos elétrons ao redor do átomo. Max Planck propôs que a quantidade mínima de energia radiante que um objeto pode ganhar ou perder está relacionado com a freqüência da radiação: E= hn. Essa menor quantidade de energia é chamada *quantum* de energia. Na teoria quântica, a energia é quantizada, o que significa que ela pode ter certos valores permitidos. A dispersão da radiação em seus comprimentos de onda componentes produz um espectro, se contiver apenas certos comprimentos de onda específicos é chamado de espectro de linhas. Nesse modelo, a energia do átomo de hidrogênio depende do valor de um número *n*, chamado número quântico principal.

No modelo da mecânica quântica do átomo de hidrogênio, o comportamento do elétron é descrito por funções matemáticas chamadas de funções de onda (y) e a probabilidade de ele estar em um ponto específico no espaço é dada pela densidade de probabilidade (y^2). As funções de onda permitidas do átomo de hidrogênio são chamadas de orbitais, que podem ser representados pelos números quânticos.

RESUMO

Introduzimos alguns aspectos da teoria atual da estrutura atômica, a *mecânica quântica*. Felizmente, esta poderosa teoria considera os conceitos da quantização da energia eletrônica, a mais importante contribuição de Bohr, sendo que a idéia das órbitas de elétrons deve ser modificada. Toda matéria, como o elétron, deve exibir propriedades ondulatórias, que levou ao *princípio da incerteza de Heisenberg*, que afirmou existir um limite próprio para a exatidão com a qual a posição e a energia cinética de uma partícula podem ser medidas simultaneamente.

No modelo da mecânica quântica cada função de onda permitida tem uma energia precisamente conhecida, mas a localização do elétron não pode ser determinada com exatidão; mais precisamente, a probabilidade de ele estar em um ponto específico no espaço é dada pela densidade de probabilidade (y^2). As funções de onda permitidas do átomo de hidrogênio são chamadas de orbitais. Um orbital é descrito pela combinação de um número inteiro e uma letra, correspondendo aos valores de três números quânticos para o orbital e o número quântico magnético de spin. Diagramas de superfície de limite são úteis para visualizar as características (formas) dos orbitais. Os orbitais no mesmo subnível são degenerados, ou seja, eles possuem a mesma energia.

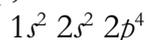
ATIVIDADES

1. Usando a Figura 7, determine qual das seguintes transições eletrônicas produz a linha espectral de comprimento de onda mais longo: *n*= 2 para *n*= 1, *n*= 3 para *n*= 2 ou *n*= 4 para *n*= 3.
2. Qual é o comprimento de onda de um elétron com velocidade de 5,97 x 10^6 m/s? (A massa do elétron é 9,11 x 10^{-28}g).
Resolução: O comprimento de onda de uma partícula em movimento é dado pela equação de De Broglie; o l é calculado simplesmente pela substituição das grandezas conhecidas, *h*, *m* e *v*. Entretanto, ao fazer isso devemos prestar atenção nas unidades. Usando o valor da constante de Planck, *h*= 6,63 x 10^{-34}J.s e lembrando que 1 J= 1 kg.m^2/s^2, temos:

$$= \frac{(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J.s})}{(9{,}11 \times 10^{-28}\ \text{g})(5{,}97 \times 10^{6}\ \text{m.s}^{-1})}\left(\frac{1\ \text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}}{1\text{J}}\right)\left(\frac{10^3\ \text{g}}{1\ \text{kg}}\right)$$

$$= 1{,}22 \times 10^{-10}\ \text{m} = 0{,}122\ \text{nm}$$

3. Faça a configuração eletrônica para o oxigênio, número atômico 8. Quantos elétrons desemparelhados o átomo de oxigênio possui?
Resolução: Os elétrons são colocados nos orbitais, começando com o orbital 1*s* de mais baixa energia. Cada orbital pode comportar no máximo de dois elétrons. Então, dois pares de elétrons vão para os orbitais 1*s* e 2*s* com seus spins emparelhados. Com isso sobram quatro elétrons para os três orbitais degenerados 2*p*. Seguindo a regra de Hund, colocamos um elétron em cada orbital 2*p* até todos os três terem um cada um. O quarto elétron é emparelhado com um dos três que já estão em um orbital 2*p*, de tal modo que a representação seja:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. O comprimento de onda aumenta à medida que a freqüência diminui (l= c/n). Naturalmente o comprimento de onda mais longo estará associado à menor freqüência. De acordo com a equação de Planck, E= hn, a freqüência mais baixa está associada à energia mais baixa. Na Figura 6, a linha mais curta representa a menor variação de energia. Portanto, a transição *n*= 4 para *n*= 3 produz a linha de comprimento de onda mais longa (freqüência mais baixa).
2. Comparando esses valores com os comprimentos de onda de radiações eletromagnéticas, observamos que o comprimento de onda desse elétron é aproximadamente o mesmo do comprimento de onda dos raios X.
3. Portanto o átomo tem dois elétrons desemparelhados.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Organize os seguintes tipos de energia eletromagnética em ordem crescente de comprimento de onda: infravermelho, luz verde, luz vermelha, ondas de rádio, raios X, luz ultravioleta.
2. Qual é o comprimento de onda da luz amarela do sódio, cuja freqüência é 5,09 x 10^{14} s^{-1}?
3. Qual a diferença entre dois níveis de energia do átomo de sódio, sabendo-se que a luz emitida tem o comprimento de onda de 589 nm?
4. (a) O que significa dizer que a energia é quantizada? (b) Por que não notamos a quantização da energia nas atividades cotidianas?
5. Uma das linhas de emissão do átomo de hidrogênio tem comprimento de onda de 93,8 nm. (a) Em qual região do espectro eletromagnético essa emissão é encontrada? (b) Determine os valores inicial e final de *n* associados a essa emissão?
6. Explique como a existência de espectro de linhas é consistente com a teoria de Bohr sobre energias quantizadas para o elétron no átomo de hidrogênio.
7. Utilize a relação de De Broglie para determinar os comprimentos de onda dos seguintes objetos: (a) um pessoa de 85 kg esquiando a 50 Km/h; (b) uma bala de revólver de 10,0 g detonada a 250 m/s; (c) um átomo de lítio movimentando-se a 2,5 x 10^5 m/s.
8. (a) Na descrição do átomo de hidrogênio pela mecânica quântica, qual é o significado do quadrado da função de onda, y^2? (b) O que significa a expressão ´densidade eletrônica´? (c) O que é um orbital?
9. Em um determinado estado, os três números quânticos do elétron de um átomo de hidrogênio são n= 4, l= 2 e m_l= -1. Em que tipo de orbital esse elétron está localizados?
10. Qual dos números quânticos governa (a) a forma de um orbital; (b) a energia de um orbital; (c) a propriedades de spin de um elétron; (d) a orientação espacial do orbital?

PRÓXIMA AULA

A distribuição dos elementos na Tabela Periódica e as propriedades atômicas relacionadas.

REFERÊNCIAS

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Oxford, Oxford University Press. 1994.
BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
BROWN, T. L. et al. **Química, a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall, 2005.